

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-074666

(43)Date of publication of application : 17.03.1998

(51)Int.Cl.

H01G 4/30  
H01B 3/12  
H01G 4/12  
H01G 4/12  
H01G 4/12

(21)Application number : 08-229927

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 30.08.1996

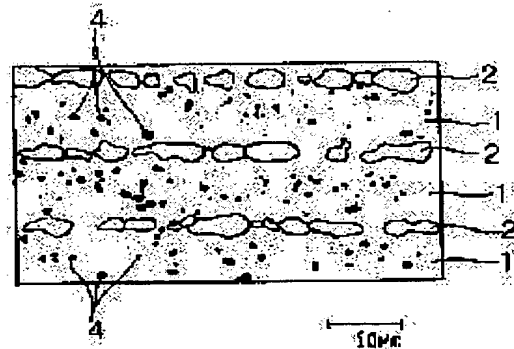
(72)Inventor : OOTA HITOSHI

## (54) LAMINATED CAPACITOR

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide the laminated capacitor having a sufficient performance as a dielectric also capable of elongating the life even in high temperature and high voltage environment.

**SOLUTION:** Within the laminated capacitor wherein the dielectric layers having main crystalline phase made of barium titanate-zirconate as well as the segregation phase containing at least two kinds out of Li, Si, B in the ratio of gross amount of 0.4-1.2wt.% in conversion of  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  as well as inner electrode layers made of base metal, the thickness of the dielectric layer is in 3-10  $\mu\text{m}$  while the segregation phase made of crystalline in area exceeding  $1 \times 10^{-8} \text{mm}^2$  is existent in the dielectric layers in the area ratio of 6-10% on the breaking surface of the dielectric layers.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3363322

[Date of registration]

25.10.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10 - 7 4 6 6 6

(43) 公開日 平成10年(1998)3月17日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G	4/30	3 0 1	H 0 1 G	4/30 3 0 1 E
H 0 1 B	3/12	3 3 5	H 0 1 B	3/12 3 3 5
H 0 1 G	4/12	3 4 9	H 0 1 G	4/12 3 4 9
		3 5 8		3 5 8
		3 6 1		3 6 1
審査請求	未請求	請求項の数 1	O L	(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-229927

(22) 出願日 平成8年(1996)8月30日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72) 発明者 大小田 等

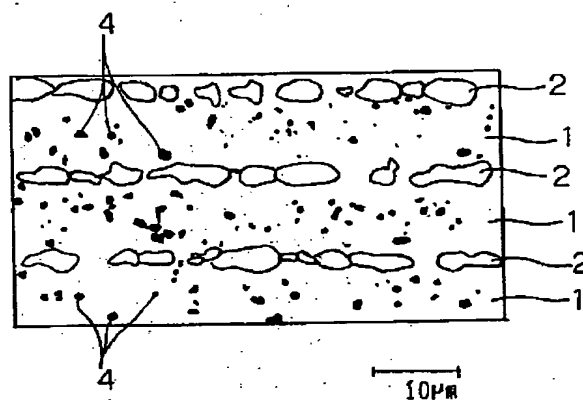
鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 積層型コンデンサ

(57) 【要約】

【課題】 誘電体としての機能を十分に有し、かつ、高温、高電圧の環境下においても寿命を長くすることができる積層型コンデンサを提供する。

【解決手段】 チタンジルコン酸バリウムからなる主結晶相と、このチタンジルコン酸バリウム100重量部に対してLi, Si, Bのうちの少なくとも2種をそれぞれLi<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で総量0.4～1.2重量部の割合で含有する偏析相とを有する誘電体層と、卑金属からなる内部電極層とを交互に積層してなる積層型コンデンサであって、誘電体層が3～10μmの厚みを有するとともに、誘電体層中に、面積が1×10<sup>-8</sup>mm<sup>2</sup>以上の結晶質からなる偏析相が、誘電体層の破断面において6～10%の面積比で存在するものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】チタンジルコン酸バリウムからなる主結晶相と、このチタンジルコン酸バリウム100重量部に対してLi, Si, Bのうちの少なくとも2種をそれぞれ $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 換算で総量0.4～1.2重量部の割合で含有する偏析相とを有する誘電体層と、卑金属からなる内部電極層とを交互に積層してなる積層型コンデンサであって、前記誘電体層が3～10 $\mu\text{m}$ の厚みを有するとともに、前記誘電体層の破断面において、面積 $1 \times 10^{-8}\text{mm}^2$ 以上の偏析相が6～10%の面積比で存在することを特徴とする積層型コンデンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、チタンジルコン酸バリウムを主成分とし、Li、Si、Bのうち少なくとも2種を含有する誘電体層と、ニッケル等の卑金属からなる内部電極層とを交互に積層してなる積層型コンデンサに関するものである。

## 【0002】

【従来技術】従来、積層型コンデンサは、内部電極を構成する電極層と誘電体層とを交互に積層した後、一体焼成して製造されている。

【0003】ところで積層コンデンサを作製する場合、従来の $\text{BaTiO}_3$ を主成分とする誘電体材料では、1300～1500℃で焼成するため、内部電極材料としては、このような温度で溶融しないPt、Pd等の貴金属が使用されてきた。

【0004】しかしながら、これらの貴金属は高価であり、高容量化を図るために内部電極数を増加させた場合にはコストが著しく高くなるという問題があった。そこで、近年、安価なニッケル等の卑金属が内部電極材料として用いられている。

【0005】しかしながら、ニッケル等の卑金属からなる内部電極を用いた場合には、内部電極の酸化を防止するため還元雰囲気中で焼成しなければならず、そのような雰囲気下で焼成すると、誘電体セラミックスが還元され絶縁性を失ってしまうという問題があった。

【0006】そこで、近年では、還元雰囲気中で焼成した場合でも、誘電体セラミックスが還元されないような、例えば、塩基性酸化物である(Ba, Ca, Sr)Oを酸性酸化物である $\text{TiO}_2$ に対して化学量論比より過剰にしたチタン酸バリウム固溶体(Ba, Ca, Sr)(Ti, Zr) $\text{O}_3$ から成る基本成分と、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ を含む添加成分とからなる誘電体磁器組成物が提案されている(例えば、特公昭60-20851号公報等参照)。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のような従来の組成を用いた積層型コンデンサでは、高

温、高電圧の環境下で用いられる場合には製品寿命が短いという問題があった。即ち、上記従来の組成では、高温、高電圧の環境下では、誘電体磁器自体の電気伝導性が高くなり、誘電体としての機能が低下し、誘電体としての寿命が短くなるという問題があった。特に、近年では、高容量化のために誘電体層を薄層化する傾向にあるが、誘電体層が薄くなる程、高温、高電圧環境下においては電気伝導性が高くなり易く、誘電体としての機能が低下し易いという問題があった。

## 【0008】

【発明の目的】本発明は、誘電体層厚みが3～10 $\mu\text{m}$ と薄い場合でも、高温、高電圧の環境下における寿命を向上できる積層型コンデンサを提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記問題に対して鋭意検討した結果、チタンジルコン酸バリウムからなる結晶相と、このチタンジルコン酸バリウム100重量部に対してLi、Si、Bのうち少なくとも2種をそれぞれ $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 換算で総量0.4～1.2重量部の割合で含有する偏析相とを有する誘電体層の厚みを3～10 $\mu\text{m}$ とするとともに、誘電体層の破断面において存在する面積 $1 \times 10^{-8}\text{mm}^2$ 以上の偏析相を6～10%の面積比で存在せしめることにより、誘電体層が薄層であっても高温、高電圧の環境下における寿命を向上することができることを見出し、本発明に至った。

【0010】即ち、本発明の積層型コンデンサは、チタンジルコン酸バリウムからなる主結晶相と、このチタンジルコン酸バリウム100重量部に対してLi、Si、Bのうちの少なくとも2種をそれぞれ $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 換算で総量0.4～1.2重量部の割合で含有する偏析相とを有する誘電体層と、卑金属からなる内部電極層とを交互に積層してなる積層型コンデンサであって、前記誘電体層が3～10 $\mu\text{m}$ の厚みを有するとともに、前記誘電体層の破断面において、面積 $1 \times 10^{-8}\text{mm}^2$ 以上の偏析相が6～10%の面積比で存在するものである。

## 【0011】

【作用】本発明の積層型コンデンサでは、誘電体の厚みを3～10 $\mu\text{m}$ と薄層化した場合でも、誘電体層の破断面において存在する面積 $1 \times 10^{-8}\text{mm}^2$ 以上の偏析相が、破断面において6～10%の面積比で存在することにより、誘電体としての機能を十分に有し、かつ、高温、高電圧の環境下においても寿命を長くすることができる。

【0012】即ち、高温、高電圧の環境下での寿命は誘電体磁器中の粒界層を移動する電子の移動度に影響されると考えられるが、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ のうち少なくとも2種を含有する組成で、面積 $1 \times 10^{-8}\text{m}$

10

20

30

40

50

$\text{m}^2$  以上の偏析相が破断面において6~10%の面積比で存在することにより、電子の移動度を小さくすることができ、高温、高電圧の環境下における製品寿命を長くすることができる。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】本発明の積層型コンデンサは、チタンジルコン酸バリウムからなる主結晶相と、このチタンジルコン酸バリウム100重量部に対してLi、Si、Bのうちの少なくとも2種をそれぞれ $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 換算で総量0.4~1.2重量部の割合で含有する偏析相とを有する誘電体層を備えたものであるが、本発明に用いられる誘電体層は、例えば、 $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 100モル部に対して $\text{CaTiO}_3$ を1.0~8.0モル部含有する成分と、該成分100重量部に対して、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ を0.3~0.8重量部、 $\text{MnO}_2$ を0.1~0.2重量部含有させて、主成分が構成される。

【0014】一方、例えば、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ のモル比で表される三角図において、( $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ )で示す、A(20、80、0)、B(70、30、0)、C(80、0、20)、D(40、20、40)の4点で囲まれる組成範囲の粒界成分を900℃以上の温度で仮焼し、Li、Si、Bのうちの少なくとも2種を含有する複合酸化物を作製する。そして、この複合酸化物を上記主成分100重量部に対して、総量0.4~1.2重量部添加含有してなるものである。誘電体層中に、不純物として $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等が混入する場合がある。

【0015】チタンジルコン酸バリウム100重量部に対してLi、Si、Bのうちの少なくとも2種をそれぞれ $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 換算で総量0.4~1.2重量部の割合で含有せしめたのは、Li、Si、Bが0.4重量部よりも少ない場合には、高温、高電圧の環境下における寿命が低下するからであり、また、1.2重量部よりも多い場合には容量が低下するからである。

【0016】本発明においては、添加される粒界相成分は、Li、Si、Bをそれぞれ $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 換算で総量0.4~1.2重量部含有すれば良く、3種類の成分を必須成分とするものでもなく、2種でも良い。これらのうちLiとSiの組み合わせは誘電率向上という観点から特に望ましい。

【0017】また、卑金属からなる内部電極層は、例えば、Ni、Co、Cu等からなるものである。

【0018】さらに、誘電体層の厚みを3~10 $\mu\text{m}$ としたのは、誘電体層の厚みが3 $\mu\text{m}$ より薄いと誘電体層の作製が困難であるからであり、厚みが10 $\mu\text{m}$ よりも厚くなると、高容量化を図ることができなくなるからである。本発明の誘電体層の厚みは、高容量化および誘電体層の作製の容易性という観点から5~8 $\mu\text{m}$ であるこ

とが望ましい。

【0019】また、本発明における偏析相とは、偏析相は3個以上のチタンジルコン酸バリウム粒子により形成される間隙(3重点)に存在するものを意味し、偏析相としては結晶質のものもあり、非晶質のものもある。電子の移動度を小さくし、高温、高電圧の環境下における製品寿命を長くするという観点からは、結晶質であることが望ましい。誘電体層における偏析相のうち、Li、Si、Bを含有する複合酸化物からなる偏析相は、例えば、( $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Li}_4\text{SiO}_4$ )、( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ )、( $\text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{Li}_2\text{O}$ )のように表現されるようなものがあり、このような偏析相が結晶質である。誘電体層中に存在する偏析相の内、面積が $1 \times 10^{-8} \text{mm}^2$ 以上である偏析相の面積比を一定に制御することにより、上記に示したように粒界相の電子の移動度を制御し、高温、高電圧の環境下における製品寿命を長くすることができるのである。

【0020】偏析相は、誘電体層の一断面(破断面)において存在する面積 $1 \times 10^{-8} \text{mm}^2$ 以上の偏析相の面積比が6~10%であることが必要である。これは、面積が $1 \times 10^{-8} \text{mm}^2$ 以上である偏析相の面積比が6%未満では静電容量が小さく、信頼性が大きく低下するからであり、10%よりも多い場合には、粒子表面の結晶性が不安定となり、信頼性が低下したり、静電容量が低下するからである。誘電体層の一断面(破断面)における面積 $1 \times 10^{-8} \text{mm}^2$ 以上の偏析相の面積比は、粒子表面の結晶性が安定であり、かつ、高い信頼性を有するという観点から7~8%であることが望ましい。

【0021】このように、面積 $1 \times 10^{-8} \text{mm}^2$ 以上の偏析相の面積比を、誘電体層の一破断面において6~10%とするためには、焼成時において最高温度から800℃までの降温速度を50℃/hr以下とし、かつ、一体焼結後の熱処理を800~1100℃で2~10時間行うことが必要である。降温速度は、特に20~40℃/hrとすることが望ましい。これは、主に降温速度を50℃/hr以下とすることにより、偏析相の結晶化を促進するとともに、降温速度と上記した条件の熱処理により面積が $1 \times 10^{-8} \text{mm}^2$ 以上の偏析相の面積比を6~10%とすることができるのである。

【0022】本発明の積層型コンデンサは、先ず、例えば、上記した誘電体磁器組成物に所定のバインダー、可塑剤を添加し誘電体層用のスリップを作製するとともに、例えば、Niに所定のバインダー、可塑剤を添加し内部電極用のスリップを作製する。そして、台板上に、誘電体層用のスリップをドクターブレード法により複数回塗布し、所定厚みの誘電体成形膜を形成し、この誘電体成形膜の表面に内部電極用スリップをスクリーン印刷して所定形状の内部電極膜を形成する。

【0023】この工程を所望の容量が得られるまで繰り返した後、該積層体を酸素分圧が $3 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10$

$10^{-3}$  Pa の非還元性雰囲気において  $1200 \sim 1300^{\circ}\text{C}$  で  $1 \sim 5$  時間一体焼成し、この最高温度から  $800^{\circ}\text{C}$  までの降温速度を  $20 \sim 50^{\circ}\text{C}/\text{hr}$  とする。この後、窒素雰囲気において  $800 \sim 1100^{\circ}\text{C}$  で  $2 \sim 10$  時間熱処理することにより、本発明の積層型コンデンサを得る。

#### 【0024】

【実施例】出発原料として水熱合成法により得られた平均粒径  $0.5 \mu\text{m}$  の  $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$  粉末を用い、この  $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$  100モル部に対して平均粒径  $1.0 \mu\text{m}$  の  $\text{CaTiO}_3$  を  $0.05$ モル部添加した成分を作製し、この成分100重量部に対して  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  を  $0.5$ 重量部、 $\text{MnO}_2$  を  $0.2$ 重量部添加し、混合して主成分を作製する。この主成分100重量部に対して、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  のモル比が表1に示す比となるように仮焼した粒界相成分を、表1に示す量だけ添加し、 $\text{ZrO}_2$  ボールにより混合し、バインダー、可塑剤を加え、誘電体層用スリップを得た。

【0025】また、 $\text{Ni}$  とテルビネオールを添加し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  ボールにより混合し、バインダー、可塑剤を加え、内部電極層用スリップを得た。

【0026】そして、誘電体層用スリップを台板にドクターブレード法により複数回塗布して、焼成後の厚みが表1の厚みとなるように誘電体成形膜を作製し、この誘電体成形膜の上面に、内部電極層用スリップをクシ型構

造となるようにスクリーン印刷し、誘電体成形膜の形成から電極膜の形成までの工程を20回繰り返す、誘電体成形膜を20層有する積層成形体を作製した。この積層成形体を熱圧着後、酸素分圧が  $3 \times 10^{-4}$  Pa の非還元性雰囲気において  $1250^{\circ}\text{C}$  で2時間焼成し、 $800^{\circ}\text{C}$  までの降温速度を表1に示す速度として冷却した後、窒素雰囲気中において表1に示す条件で熱処理した。

【0027】この後、該焼結体の両端面に、 $\text{Cu}$  からなる外部電極を形成し、本発明の積層型コンデンサを得た。尚、積層コンデンサの寸法は縦  $3.2 \text{mm}$ 、横  $1.6 \text{mm}$  であり、有効電極面積は  $2.6 \text{mm}^2$  であった。

【0028】このようにして得られた積層型コンデンサに対して、誘電体層厚みを走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察、測定するとともに、誘電体層の一断面 (破断面) において存在する面積  $1 \times 10^{-8} \text{mm}^2$  以上の偏析相の面積比を画像処理装置により求めた。

【0029】また、容量をLCRメータで測定周波数  $1 \text{kHz}$ 、入力信号レベル  $1 \text{Vrms}$  という条件で測定し、誘電体層一層当たりの容量に換算して求めた。

【0030】さらに、 $150^{\circ}\text{C}$  の測定炉中で誘電体厚みに対して  $8 \text{V}/\mu\text{m}$  の電圧を印加し、ショート故障に至るまでの時間 (寿命) を測定し、信頼性を測定した。この結果を表1に示す。

#### 【0031】

#### 【表1】

試料 No.	粒界相 成分 重量部	粒界 成分 (wt%)			降温 速度 C/hr	熱処理条件		磁器 密度 g/cm <sup>3</sup>	面積10 <sup>-8</sup> mm <sup>2</sup> 以上 の偏析相 の割合 %	誘電体 厚み ( $\mu$ m)	容量 (nF)	信頼性 寿命 (hr)
		Li <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		温度 (°C)	時間 (hr)					
1	0.8	50	50	—	40	1000	5	5.65	10	7.0	384	500
2	0.8	20	80	—	35	1000	5	5.42	6	7.0	334	210
3	0.8	70	30	—	10	1000	5	5.54	7	7.0	333	230
4	0.8	80	—	20	10	800	5	5.64	8	7.0	326	270
5	0.8	40	—	60	10	800	5	5.57	7	7.0	255	185
* 6	—	50	50	—	20	800	2	焼 結 せ ず				
* 7	0.2	50	50	—	20	800	2	5.38	2	7.0	257	25
8	0.4	50	50	—	50	800	2	5.54	7	5.0	324	214
9	1.2	50	50	—	35	1050	10	5.65	10	8.0	333	550
*10	1.5	50	50	—	20	1100	10	5.67	13	7.0	224	132
*11	0.8	50	50	—	60	1000	5	5.52	3	7.0	270	32
12	0.8	50	50	—	40	850	5	5.65	8	3.0	670	420
13	0.8	50	50	—	40	1050	5	5.65	10	10.0	277	730
*14	0.8	50	50	—	70	1200	5	5.65	4	7.0	220	12

\*印は、本発明の範囲外の試料を示す。

【0032】この表1の結果より、本発明の試料では2 30  
50 nF以上の高容量であり、また、150°C、8 V/  
 $\mu$ mの電圧を印加した場合でも、ショート故障に至るま  
での時間が185時間以上と長く、高温、高電圧の環境  
下であっても、信頼性が高く長寿命であることが判る。

【0033】図1に、本発明のNo. 8の積層型コンデ  
ンサの断面をTEMにて2000倍に拡大した結果を示  
す。図において、符号1は誘電体層、符号2は内部電極  
層、符号4は偏析相を示す。さらに、この試料の誘電体  
磁器の断面をTEMにて10万倍に拡大した結果を図2  
に示す。図において、符号3は(Ba, Ca) (Ti, 40  
Zr) O<sub>3</sub> からなる主結晶相、符号4は偏析相を示す。

【0034】

【発明の効果】本発明の積層型コンデンサでは、チタン  
ジルコン酸バリウムからなる主結晶相と、このチタンジ  
ルコン酸バリウム100重量部に対してLi, Si, B  
のうちの少なくとも2種をそれぞれLi<sub>2</sub>O、Si  
O<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で総量0.4~1.2重量部の割合

で含有する偏析相とを有する誘電体層と、卑金属からな  
る内部電極層とを交互に積層してなる積層型コンデンサ  
であって、誘電体層が3~10  $\mu$ mの厚みを有するとと  
もに、誘電体層中に、面積 $1 \times 10^{-8}$  mm<sup>2</sup>以上の偏析  
相を、誘電体層の破断面において6~10%の面積比で  
存在せしめることにより、誘電体層が薄層であっても高  
温、高電圧の環境下における寿命を向上することができ  
る。

【図面の簡単な説明】

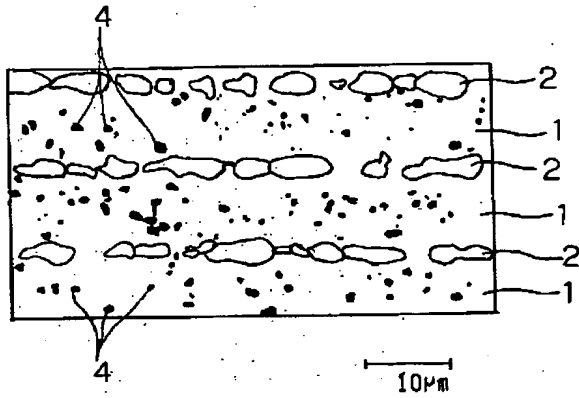
【図1】試料No. 8の積層型コンデンサの断面をTE  
Mにて2000倍に拡大した図である。

【図2】試料No. 8の積層型コンデンサの誘電体層磁  
器の断面をTEMにて10万倍に拡大した図である。

【符号の説明】

- 1・・・誘電体層
- 2・・・内部電極層
- 3・・・主結晶相
- 4・・・偏析相

【図1】



【図2】

